

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 23 949 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
B 01 J 29/90
C 07 B 41/00
C 07 D 301/12

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:
Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim,
DE; Müller, Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Walch,
Andreas, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Rieber,
Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE; Harder,
Wolfgang, Dr., 69469 Weinheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators

⑯ Ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators umfaßt die folgenden Stufen:
(I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250°C bis 600°C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält.
(II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist, und
(III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.

DE 197 23 949 A 1

DE 197 23 949 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators insbesondere eines Zeolith-Katalysators der bei der Epoxidation von Olefinen mit einem Hydroperoxid, insbesondere von Propylen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wurde. Dabei erfolgt die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen, überwiegend organischen Beläge in einer Inertgasatmosphäre, die genau definierte Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält.

Bei der Durchführung von Umsetzungen in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, die Mikroporen aufweisen, wie z. B. Titansilikat mit z. B. MFI-Struktur oder titanhaltigen Zeolithen mit z. B. BEA-Struktur, kann es zur Deaktivierung der Katalysatoren durch insbesondere organische Beläge kommen. Diese organischen Beläge können durch Calcinieren des Katalysators oder durch Waschen mit Lösungsmitteln zum größten Teil entfernt werden (M.G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, J. Catal., 129 (1991), S. 159-167).

Ferner beschreibt die EP-A 0 743 094 die Regenerierung eines Titan-enthaltenden Molekularsiebs, das in der Katalyse einer Oxidationsreaktion, wie z. B. der Epoxidation eines Olefins mit Wasserstoffperoxid oder einer anderen aktiven Sauerstoff-Verbindung verwendet wurde. Gemäß dieser Druckschrift erfolgt die dort beschriebene Regenerierung der deaktivierten Katalysatoren durch Abbrennen mittels Calcinieren der darauf befindlichen organischen Beläge mit molekularem Sauerstoff, wobei eine Calcinierungstemperatur von mehr als 150°C und weniger als 400°C verwendet wird.

Ferner beschreibt die JP-A 0 31 14 536 die Regenerierung eines Ti-Silikatkatalysators für die Epoxidation durch Abbrennen der Beläge bei Temperaturen zwischen 400°C und 500°C oder durch Waschen der Katalysatoren bei Temperaturen, die oberhalb der Temperatur der Epoxidierung liegen. Als Lösungsmittel werden dort Wasser, Alkohole, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogen-enthaltende Kohlenwasserstoffe, Ester, Nitrile oder Säuren angegeben.

Auch die DE-A 44 25 672 erwähnt die Regenerierung eines für die Epoxidation, insbesondere von Propylen, verwendeten Katalysators durch Abbrennen desselben in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen.

Die Regenerierungsverfahren gemäß des Standes der Technik besitzen jedoch einige für die Praxis unerwünschte Aspekte, insbesondere sofern Mikroporen enthaltende Katalysatoren, wie z. B. die bei der Epoxidierung insbesondere verwendeten Titansilikatite regeneriert werden sollen.

Einige der für Epoxidierungen bevorzugt eingesetzten Katalysatoren, wie z. B. ein Titansilikat mit MFI-Struktur bzw. ein Titansilikat mit BEA-Struktur besitzen Mikroporen mit Durchmessern im Bereich von ungefähr 0,5 bis ungefähr 0,6 nm bzw. ungefähr 0,6 bis ungefähr 0,7 nm. In beiden Fällen ist es jedoch unmöglich oligomere oder sogar polymere Nebenprodukte der durch diese Katalysatoren katalysierten Umsetzungen, insbesondere der Epoxidation, allein durch Waschen mit Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen vollständig zu entfernen.

Das oben Gesagte trifft insbesondere für Mikroporen aufweisende Katalysatoren zu, ist jedoch – in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. den Dimensionen der sich während der Umsetzung bildenden oligomeren oder polymeren Nebenprodukte – auch für Katalysatoren mit Mesoporen/Makroporen zutreffend.

Will man diese organischen Beläge aber vollständig ent-

fernen, so ist dies nur durch Abbrennen derselben mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff-liefernden Substanzen möglich. Die Regenerierung eines hochselektiven Zeolith-Katalysators mit seiner speziellen Struktur durch Abbrennen bei erhöhten Temperaturen ist jedoch schwierig, da eine vollständige oder lokale Überhitzung des Katalysators zu Selektivitätseinbußen als Folge der bei derartigen Überhitzungen auftretenden teilweisen oder in Extremfällen vollständigen Zerstörung der Zeolith-Katalysatoren immanenten Struktur führen kann. Führt man – um eine derartige Überhitzung zu vermeiden – das Abbrennen bei Temperaturen unter 400°C durch, so ist bei kürzeren Calcinierzeiten eine vollständige Entfernung der Beläge nicht gegeben. Eine vollständige Entfernung der Beläge durch sehr langes Calcinieren bei Temperaturen unter 400°C ist jedoch wirtschaftlich uninteressant.

Somit liegt eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators bei höheren Temperaturen, mit dem eine vollständige Entfernung der organischen Beläge auch bei kürzeren Calcinierzeiten gewährleistet ist. Die Calcinierung sollte dabei so kontrolliert ablaufen, daß eine örtliche Überhitzung und damit eine irreversible Schädigung des Katalysators, die zu einem Selektivitätsverlust, zu einer verstärkten Bildung von Nebenprodukten und damit zu einer deutlich schnelleren Deaktivierung des regenerierten Katalysators beim erneuten Einsatz führt, verhindert wird.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das die folgenden Stufen (I) und (II) umfaßt:

(I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250°C bis 600°C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und
 (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere Stufe (III):

(III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.

Bezüglich der im Rahmen des vorliegenden Verfahrens regenerierten Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen, die vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,9 nm sind. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4. Aufl., London 1996.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter an Stelle des $\text{Si}(\text{IV})$

teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur von MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In dem mit dem erfundungsgemäßen Verfahren vorzugsweise regenerierten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Vorzugsweise werden Ti-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe, weiter bevorzugt Ti-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe, wie sie insbesondere zur Epoxidierung von Olefinen eingesetzt werden, mit dem erfundungsgemäßen Verfahren regeneriert.

Dabei sind im einzelnen Ti-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, TAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-Mischstruktur sowie ITQ-4 zu nennen, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur, MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt anzusehen sind. Zeolithes dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten Literaturstelle von W. M. Meier et al. beschrieben.

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", "TS-48", "TS-12", sowie Ti-Zeolithe mit einer zu Zeolith-beta-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung regenerierbare Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5,430,000 und WO 94/29 408 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mordenits zu nennen.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr, insbesondere der oben genannten Katalysatoren im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens regeneriert werden.

Auch bezüglich der Porengrößen bzw. der Porengrößenverteilung der erfundungsgemäß regenerierten Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen. So können im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens Katalysatoren regeneriert werden, die Mikroporen, Mesoporen oder sogar Makroporen, wie z. B. Ti-haltige SiO_2 -Oxide mit Makroporen aufweisen. Besonders vorteilhaft läßt sich das erfundungsgemäße Verfahren zur Regenerierung von Mikroporen enthaltenden Katalysatoren einsetzen. Dies umfaßt Katalysatoren, die ausschließlich Mikroporen enthalten, sowie solche, die Mikro- und Mesoporen oder Mikro- und Ma-

kroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen. Der Begriff "Mikroporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, beschreibt Poren mit einem Durchmesser von 2 nm oder darunter. Der Begriff "Makroporen" bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von größer ungefähr 50 nm und der Begriff "Mesoporen" bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von > 2 nm bis ca. 50 nm, jeweils entsprechend der Definition gemäß "Pure Appl. Chem 45 5, 71 ff", insbesondere S. 79 (1976).

10 Ferner lassen sich mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens folgende Zeolith-Katalysatoren regenerieren: Oxidationskatalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

15 Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadionsilikaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind.

20 Als verfestigende Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerverweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Calcinationsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder

25 Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

30 40 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der eingesetzte geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte

35 Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungs- schritt eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z. B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Ananxite.

40 55 Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungshilfsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgenden Calcinationsschritt vollständig verbrannt.

60 Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wässrige Mischung aus einer SiO_2 -Welle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadium-oxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter

65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600

Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Diese wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellt Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, regeneriert werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Bzgl. der festigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren trifft das oben bzgl. der DE-A 196 23 611.8 Gesagte zu.

Der dort beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolith, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

In vielen Fällen ist es jedoch am günstigsten, die Edelmetallkomponenten erst nach dem Formgebungsschritt auf die Katalysatorformkörper zu bringen, besonders dann, wenn eine Hochtemperaturbehandlung des edelmetallhaltigen Katalysators unerwünscht ist. Die Edelmetallkomponenten können insbesondere durch Ionenaustausch, Imprägnierung oder Aufsprühen auf den geformten Katalysator gebracht werden. Das Aufbringen kann mittels organischer Lösungsmittel, wäßriger ammoniakalischer Lösungen oder überkritischer Phasen wie etwa Kohlendioxid erfolgen.

Durch den Einsatz dieser vorgenannten Methoden können durchaus verschiedenartige edelmetallhaltige Katalysatoren erzeugt werden. So kann durch Aufsprühen der Edelmetallösung auf die Katalysatorformteile eine Art Schalenkatalysator erzeugt werden. Die Dicke dieser edelmetallhaltigen Schale läßt sich durch Imprägnieren deutlich vergrößern, während beim Ionenaustausch die Katalysatorpartikel weitgehend gleichmäßig über den Formkörperquerschnitt mit Edelmetall belegt werden.

Ferner können die folgenden Katalysatoren erfundungsgemäß regeneriert werden: Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

5 (I) Versetzen eines Gemisches enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
 (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemisches.

Die Herstellung der oben beschriebenen Formkörper ausreichend von einem porösen oxidischen Material in Pulverform beinhaltet die Bildung einer plastischen Masse, die mindestens ein poröses oxidisches Material, ein Bindemittel, eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere organische viskositätssteigernde Substanzen und weitere aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe enthält.

Die durch inniges Vermischen, insbesondere Kneten der obigen Komponenten erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise durch Strangpressen oder Extrudieren verformt und der erhaltene Formkörper wird nachfolgend getrocknet und abschließend calciniert.

Bezüglich der zur Herstellung des Formkörpers verwendbaren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen.

Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith, weiter bevorzugt ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith und insbesondere ein Titansilikat.

Bezüglich der Zeolithe, insbesondere deren Struktur und Zusammensetzung wird wiederum auf die vorstehende Diskussion der im Rahmen der Anmeldung diskutierte, mit dem erfundungsgemäßen Verfahren zu regenerierenden Zeolithe verwiesen.

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen bzw. Vanadium-Quelle, wie z. B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan, bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6facher Koordination vor. Zur Verbesserung der katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver wird dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper verarbeitet.

Bevorzugte Zeolithe sind Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob- oder Vanadiumzeolithe, weiter bevorzugt solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-,

NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben angegebenen Literaturstelle von Meier und Olson beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferricrit oder β -Zcolith und des Mordenits. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5 430 000 und der WO 94/29 408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Auch bezüglich der Porenstruktur der erfundungsgemäß zu regenerierenden Formkörpern existieren keine besonderen Beschränkungen, d. h. der erfundungsgemäße Formkörper kann Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen" ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß Pure Appl. Chem. entspricht und Poren mit einem Durchmesser von > 2 nm bis ca. 50 nm bzw. > ungefähr 50 nm bezeichnet.

Ferner kann mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens ein Material auf der Basis eines mesoporösen siliziumhaltigen Oxids sowie eines siliziumhaltigen Xerogels regeneriert werden.

Besonders bevorzugt sind siliziumhaltige mesoporöse Oxide, die noch Ti, V, Zr, Sn, Cr, Nb oder Fe, insbesondere Ti, V, Zr, Cr, Nb oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke bislang eingesetzten Verbindungen. Bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide des Siliziums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans verwendet. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliziumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselgel oder in Form von Tetraalkoxsilanen in den Formgebungsenschritt eingebracht werden kann. Ferner sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z. B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Ananxite als Bindemittel verwendbar.

Vorzugsweise wird als Bindemittel jedoch ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Bindemittel in Stufe (I) des erfundungsgemäßen Verfahrens zugestellt. Als solche sind insbesondere Orthokieselsäureester, Tetraalkoxsilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminante, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zu nennen.

Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Tetraalkoxsilane als Bindemittel verwendet. Im einzelnen zu nennen sind dabei Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Tributoxyaluminium, wobei Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt sind.

Der Formkörper enthält vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, wobei die Menge an Bindemittel sich aus dem entstehenden Metalloxid ergibt.

Der vorzugsweise verwendete Metallsäureester wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß der daraus entstehende Metalloxid-Gehalt im Formkörper ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers liegt.

Wie sich aus obigem bereits ergibt, können selbstver-

ständlich auch Gemische aus zwei oder mehr der obengenannten Bindemittel eingesetzt werden.

Essentiell für die Herstellung dieser Formkörper ist es, daß als Anteigmittel eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers verwendet wird. Dabei beträgt der Alkoholgehalt dieser Mischung im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 70 Gew.-% und insbesondere ungefähr 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Vorzugsweise entspricht der verwendete Alkohol der Alkoholkomponente des als Bindemittel vorzugsweise verwendeten Metallsäureesters, wobei es jedoch auch nicht kritisch ist, einen anderen Alkohol zu verwenden.

Bezüglich der verwendbaren Alkohole bestehen keinerlei Beschränkungen, sofern sie wassermischbar sind. Es können dergestalt sowohl Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen und wassermischbare mehrwertige Alkohole verwendet werden. Insbesondere werden Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, iso-, tert.-Butanol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet.

Als organische Viskositätssteigernde Substanz können ebenfalls alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polymere, wie z. B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschritts durch Verbrücken der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen werden beim Calcinenieren wieder aus dem Formkörper entfernt.

Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z. B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z. B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19 222 beschrieben, die diesbezüglich volumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich saure Zusatzstoffe zu verwenden. Diese können unter anderem eine schnellere Reaktion des Metallsäureesters mit dem porösen oxidischen Material bewirken. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinenieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Zusatzstoffe eingebaut werden.

Die Zugabereihenfolge der Bestandteile der das poröse oxidische Material enthaltenden Masse ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend die organische Viskositätssteigernde Substanz, ggf. den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers, als auch die Reihenfolge bezüglich des Bindemittels, der organischen Viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

Nach der Zugabe des Bindemittels zum pulverförmigen porösen Oxid, dem gegebenenfalls die organische Viskositätssteigernde Substanz bereits zugegeben worden ist, wird die in der Regel noch pulverförmige Masse 10 bis 180 Minuten im Kneten oder Extruder homogenisiert. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10°C bis zum Siedepunkt des Anteigmittel und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Da-

nach erfolgt die Zugabe der restlichen Bestandteile, und das so erhaltene Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige, plastische Masse entstanden ist.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt sind und für die Herstellung von z. B. Katalysator-Formkörpern allgemein verwendet werden.

Dabei sind jedoch Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 5 mm, erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 295 ff., 1972 beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse zur Verformung verwendet.

Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen ungefähr 30°C bis 140°C (1 bis 20 h, Normaldruck) getrocknet und bei ungefähr 400°C bis ungefähr 800°C (3 bis 10 h, Normaldruck) calciniert.

Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge bzw. Extrudate zerkleinert werden. Sie werden dabei vorzugsweise zu einem Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm zerkleinert.

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl Katalysatoren in Pulverform, die als Suspension verwendet wurden, als auch in einem Festbett gepackte Katalysatoren in Form eines Formkörpers sowie auf Netze, wie z. B. ein Edelstahl, Kantal, oder Packungen kristallisierte Katalysatoren und Schalenkatalysatoren, bestehend aus inertem Kern aus SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hochcalciniertem TiO_2 , Steatit und einer aktiven Katalysatorhülle, die ein Zeolith, vorzugsweise ein Zeolith wie oben definiert, umfaßt, die regeneriert werden.

Sofern der Katalysator in Suspensionsfahrtweise verwendet wurde, muß er zunächst durch einen Abtrennschritt, wie z. B. Filtration oder Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Der so gewonnene, zumindest teilweise deaktivierte pulvelförmige Katalysator kann dann der Regenerierung zugeführt werden. Die während des Regenerierungsverfahrens bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Stufen werden bei derartigen pulvelförmigen Katalysatoren vorzugsweise in Drehrohröfen durchgeführt. Bei der Regenerierung eines Katalysators, der in Suspensionsfahrtweise verwendet wird, ist es besonderes bevorzugt im Rahmen einer Kopplung der Umsetzung in Suspensionsfahrtweise und des erfindungsgemäßen Regenerierungsverfahrens kontinuierlich einen Teil des zumindest teilweise deaktivierten Katalysators aus der Umsetzung zu entfernen, extern mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zu regenerieren und den regenerierten Katalysator wieder in die Umsetzung in Suspensionsfahrtweise einzuschleusen.

Neben der Regenerierung von Katalysatoren in Pulverform können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatoren als Formkörper, beispielsweise solche, die in einem Festbett gepackt sind, regeneriert werden. Bei der Regenerierung eines im Festbett gepackten Katalysators erfolgt die Regenerierung vorzugsweise in der Umsetzungsvorrichtung selbst, wobei der Katalysator dazu weder aus-

noch eingebaut werden muß, so daß er keinerlei zusätzlicher mechanischer Belastung unterliegt. Bei der Regenerierung des Katalysators in der Umsetzungsvorrichtung an sich wird zunächst die Umsetzung unterbrochen, gegebenenfalls vorhandenes Umsetzungsgemisch entfernt, die Regenerierung durchgeführt und anschließend die Umsetzung fortgesetzt.

Sowohl bei der Regenerierung von pulvelförmigen Katalysatoren als auch bei der Regenerierung von Katalysatoren in verformter Form verläuft die erfundungsgemäße Regenerierung im Wesentlichen identisch.

Gemäß Stufe (I) wird der Katalysator entweder in der Umsetzungsvorrichtung oder in einem externen Ofen in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Vol.-% und insbesondere weniger als 0,2 Vol.-% Sauerstoff enthält auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 250°C bis ungefähr 600°C, vorzugsweise ungefähr 400°C bis 550°C und insbesondere ungefähr 450°C bis 500°C aufgeheizt. Dabei wird das Aufheizen gemäß Stufe (I) vorzugsweise mit einer Aufheizrate von ungefähr 0,1°C/min. bis ungefähr 20°C/min., vorzugsweise ungefähr 0,3°C/min. bis ungefähr 15°C/min. und insbesondere 0,5°C/min. bis 10°C/min. durchgeführt.

Während dieser Aufheizphase wird der Katalysator bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei der die sich dort befindlichen, meist organischen Beläge zu zersetzen beginnen, während gleichzeitig die Temperatur über den Sauerstoffgehalt geregelt wird und nicht derart ansteigt, daß es zu Schädigungen der Katalysatorstruktur kommt.

Nach dem Erreichen des für die Zersetzung der Beläge gewünschten Temperaturbereichs von ungefähr 250°C bis ungefähr 800°C, vorzugsweise ungefähr 350°C bis ungefähr 600°C und insbesondere ungefähr 400°C bis ungefähr 600°C kann – sofern dies erwünscht, oder beim Vorliegen einer großen Menge an organischen Belägen notwendig ist – der Katalysator gegebenenfalls weitere 1 bis 2 Stunden bei diesen Temperaturen in der oben definierten Atmosphäre belassen werden.

In Stufe (I) der Regenerierung, gegebenenfalls zusammen mit dem Belassen des Katalysators bei der angegebenen Temperatur, wird der Großteil der Beläge verkocht. Die dabei gebildeten Substanzen, wie z. B. Wasserstoff, Wasser, kohlenstoffhaltige Substanzen werden im Rahmen dieser Stufe vom Katalysator entfernt. Die im Rahmen dieser Stufe betriebene Entfernung der Beläge durch Verkoken verhindert in signifikantem Maße die während des Abbrennens des Katalysators im Rahmen der Stufen (II) und ggf. (III) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Beaufschlagung des Katalysators mit einem Gasstrom, der einen höheren Gehalt an Sauerstoff enthält, freiwerdende Energiemenge, so daß bereits durch das langsame Aufheizen gemäß Stufe (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein wesentlicher Schritt zur Verhinderung einer lokalen Überhitzung des Katalysators erreicht wird.

Gemäß Stufe (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator anschließend bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 250°C bis ungefähr 800°C, vorzugsweise ungefähr 350°C bis ungefähr 600°C mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 4 Vol.-%, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis ungefähr 3 Vol.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 2 Vol.-% aufweist, beaufschlagt.

Dabei ist die zugesetzte Menge an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoffliefernden Substanzen insoweit kritisch, als daß durch die innerhalb dieser Stufe freiwerdende Energiemenge, die durch den Abbrand der verkochten organischen Beläge entsteht, eine Erhöhung der Temperatur des

Katalysators einhergeht, so daß die Temperatur in der Vorrichtung zur Regenerierung den gewünschten Temperaturbereich von ungefähr 250°C bis ungefähr 800°C, vorzugsweise ungefähr 350°C bis ungefähr 600°C nicht verlassen darf. Vorzugsweise wird die Menge an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoffliefernden Substanzen so gewählt, daß die Temperatur in der Vorrichtung sich zwischen ungefähr 400°C und ungefähr 500°C befindet.

Mit zunehmendem Abbrand der Beläge muß der Gehalt an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen im Inertgasstrom bis hin zu 100 Vol.-% gesteigert werden, um die zur Regenerierung erforderliche Temperatur aufrecht zu erhalten, so daß nach Beendigung der Stufe (II) im Rahmen der Stufe (III) der Katalysator im bereits bezüglich der Stufe (II) definierten Temperaturbereich mit einem Gasstrom beaufschlagt wird, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als ungefähr 4 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise mehr als ungefähr 3 Vol.-% bis ungefähr 20 Vol.-%, weiter bevorzugt ungefähr 2 Vol.-% bis ungefähr 20 Vol.-% aufweist, erfolgt.

Dabei wird in der Regel so vorgegangen, daß bei einem Absinken der Temperatur im Rahmen der Stufe (II) die Menge an Sauerstoff bzw. Sauerstoff-liefernder Substanz im zugeführten Gasstrom kontinuierlich erhöht wird.

Die Temperatur des Katalysators an sich wird durch entsprechende Steuerung des Sauerstoff-Gehalts bzw. des Gehalts an Sauerstoff-liefernden Substanzen im Gasstrom bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 250°C bis ungefähr 800°C, vorzugsweise ungefähr 350°C bis ungefähr 600°C, insbesondere ungefähr 400°C bis ungefähr 600°C gehalten.

Sinkt die Temperatur des Abgasstrom am Reaktorausgang trotz steigender Mengen an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen im Gasstrom, so ist das Abbrennen der organischen Beläge beendet. Die Dauer der Behandlung gemäß der Stufe (II) sowie ggf. der Stufe (III) beträgt im allgemeinen jeweils ungefähr 1 bis ungefähr 30, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 20 und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 10 Stunden.

Der obige Begriff "Sauerstoff-liefernde Substanzen" umfaßt alle Substanzen, die in der Lage sind, unter den angegebenen Regenerierungsbedingungen Sauerstoff abzugeben oder kohlenstoffhaltige Rückstände zu entfernen. Insbesondere zu nennen sind:

Stickoxide der Formel N_xO_y , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt, N_2O , N_2O -haltiger Abgasstrom aus einer Adipinsäureanlage, NO, NO_4 , Ozon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet. Bei Verwendung von Kohlendioxid als Sauerstoff-liefernde Substanz werden die Stufen (II) und (III) bei einer Temperatur im Bereich von 500°C bis 800°C durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einem Lösungsmittel gewaschen, um noch anhaftendes Wertprodukt zu entfernen. Dabei wird das Waschen so durchgeführt, daß zwar die jeweils am Katalysator anhaftenden Wertprodukte von diesem entfernt werden können, aber Temperatur und Druck nicht so hoch gewählt werden, daß die meist organischen Beläge ebenfalls entfernt werden. Vorzugsweise wird der Katalysator dabei mit einem geeigneten Lösungsmittel lediglich gespült.

Somit eignen sich für diesen Waschvorgang alle Lösungsmittel, in denen sich das jeweilige Umsetzungsprodukt gut löst. Vorzugsweise werden derartige Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Me-

thyl-2-propanol, 1-Butanol, 2-Butanon, Allylalkohol oder Ethylenglycol, einem Aldehyd, wie z. B. Acet- oder Propionaldehyd, einem Keton, wie z. B. Aceton, 2-Butanon, 2-Methyl-3-butanon, 2-Pantan, 3-Pantan, 2-Methyl-4-pentanon oder Cyclohexanon, einem Ether wie z. B. Diethylether oder THF, einer Säure, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, einem Ester, wie z. B. Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat oder Ethylpropionat, einem Nitril, wie z. B. Acetonitril, einem Kohlenwasserstoff, wie z. B. Propan, 1-Buten, 2-Buten, Benzol, Toluol, Xylool, Trimethylbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Di bromethan, Allylchlorid oder Chlorbenzol, und, soweit mischbar, Gemische aus zwei oder mehr davon, verwendet.

Bevorzugt werden Lösungsmittel, die schon bei der Umsetzung, also z. B. die Epoxidierung von Olefin unter Verwendung des zu regenerierenden Katalysators als Lösungsmittel fungieren, eingesetzt. Als solche sind beispielhaft für die Epoxidierung von Olefinen zu nennen: Wasser, Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Butanol, 2-Butanon, Allylalkohol oder Ethylenglycol, oder Ketone, wie z. B. Aceton, 2-Butanon, 2-Methyl-3-butanon, 2-Pantan, 3-Pantan, 2-Methyl-4-pantan oder Cyclohexanon.

Die benutzte Menge an Lösungsmittel sowie die Dauer des Waschvorgangs sind nicht kritisch, sowohl Menge an Lösungsmittel als auch Dauer des Waschvorgangs sollten jedoch ausreichen, um einen Großteil des am Katalysator haftenden Wertprodukts zu entfernen. Der Waschvorgang kann bei der Temperatur der Umsetzung oder bei verglichen dazu erhöhten Temperaturen erfolgen, wobei die Temperatur jedoch nicht so hoch sein sollte, daß das zum Waschen verwendete Lösungsmittel selbst wieder mit dem zu entfernden Wertprodukt reagiert. Sofern Temperaturen, die oberhalb der Umsetzungstemperatur liegen, verwendet werden, ist im allgemeinen ein Bereich von 5°C bis 150°C oberhalb der Umsetzungstemperatur, insbesondere auch bedingt durch den Siedepunkt der verwendeten Lösungsmittel, ausreichend. Der Waschvorgang kann falls erforderlich, mehrmals wiederholt werden. Der Waschvorgang kann unter Normaldruck, erhöhtem Druck oder sogar überkritischem Druck erfolgen. Bevorzugt sind Normaldruck und erhöhter Druck. Bei Verwendung von CO_2 als Lösungsmittel ist überkritischer Druck bevorzugt.

Wird ein in Suspensionsfahrtweise verwendeter pulverförmiger Katalysator regeneriert, erfolgt das Waschen des abgetrennten Katalysators in einem externen Reaktor. Ist der Katalysator in Form eines Festbetts in einem Reaktor gepackt, so kann das Waschen im Umsetzungsreaktor erfolgen. Dabei wird dieser mit dem darin befindlichen zu regenerierenden Katalysator ein- oder mehrmals mit dem Lösungsmittel gespült, um das restliche Wertprodukt zu gewinnen. Anschließend wird das Lösungsmittel aus dem Reaktor entfernt.

Nach der Beendigung des Waschvorgangs wird der Katalysator im allgemeinen getrocknet. Obwohl der Trocknungsvorgang an sich nicht kritisch ist, sollte die Trocknungstemperatur die Siedetemperatur des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels nicht zu stark übersteigen, um ein schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels in den Poren, insbesondere – falls vorhanden – den Mikroporen des Zeolith-Katalysators zu vermeiden, da auch dies zu einer Schädigung desselben führen kann. Bei Regenerierung von pulverförmigen Katalysatoren erfolgt die Trocknung wiederum extern in einer Heizvorrichtung unter Inertgasatmosphäre. Bei Katalysatoren im Festbett wird der im Reaktor befindliche Katalysator bei mäßigen Temperaturen mit einem Inert-

gasstrom beaufschlagt. Die Trocknung des Katalysators kann, muß aber nicht bis zur Vollständigkeit durchgeführt werden. Bei pulverförmigen Katalysatoren wird in der Regel so weit getrocknet, bis das Pulver rieselfähig ist. Auch bei Katalysatoren, die in einem Festbett eingebaut sind, ist eine vollständige Trocknung in der Regel nicht nötig.

In einer weiteren Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird in einer zusätzlichen Stufe (IV) der in Stufe (III) erhaltene regenerierte Katalysator in einem Inertgasstrom abgekühlt. Dieser Inertgasstrom kann bis zu 20 Vol.-%, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, Säure, einem Ester, einem Nitrit, einem Kohlenwasserstoff, wie oben bzgl. des Waschens des Katalysators beschrieben, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten. Vorzugsweise werden Wasser, Alkohol, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Flüssigkeitsdampf verwendet.

Bezüglich der vorzugsweise verwendbaren Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Säuren, Ester, Nitrite oder Kohlenwasserstoffe wird auf die entsprechende Diskussion der im Rahmen des Waschvorgangs im erfundungsgemäßen Verfahren verwendbaren Lösungsmittel verwiesen.

Dabei ist es auch bei dem Abkühlen gemäß Stufe (IV) wichtig, daß langsam abgekühlt wird, da ein zu schnelles Abkühlen ("Abschrecken") die mechanische Festigkeit des Katalysators negativ beeinflussen kann. Ebenso kann die Mechanik des Katalysators durch schnelles Spülen der regenerierten, trockenen Katalysatorformkörper beim Wiederanfahren des Reaktors für die weitere Umsetzung negativ beeinflußt werden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, während der Abkühlphase den oben definierten Flüssigkeitsdampf zuzusetzen. Weiter bevorzugt wird dieser jedoch erst unterhalb einer sogenannten Schwellentemperatur zugesetzt, die durch die Siedetemperatur der für den Dampf verwendeten Flüssigkeit definiert wird. Die Schwellentemperatur liegt dabei in der Regel unterhalb von ungefähr 250°C, vorzugsweise unterhalb von ungefähr 200°C und insbesondere unterhalb von ungefähr 150°C.

Nach dem Abkühlen des Reaktors und des darin befindlichen regenerierten Katalysators auf die Umsetzungstemperatur wird der Reaktor mit dem Umsetzungsgemisch befüllt und die Umsetzung fortgesetzt. Obwohl im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Zeolith-Katalysatoren regeneriert werden können und folglich die mit dem erfundungsgemäßen Verfahren regenerierten Zeolith-Katalysatoren auch für eine Vielzahl von Umsetzung wiederverwendet werden können, wird das erfundungsgemäße Verfahren vorzugsweise zur Regenerierung von Zeolith-Katalysatoren, die bei der Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren, also für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, verwendet.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines mittels, des im Rahmen der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Verfahrens regenerierten Zeolith-Katalysators zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, insbesondere zur Epoxidation von niederen Olefinen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylen, Propylen oder 2-Buten, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren.

BEISPIELE

Beispiel 1

5 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropfrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Röhren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opake Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

Anschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden 20 das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse eine Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes 30 SiO₂ betrug 97%. Die Kristalle hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt zeigte in IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2

35 530 g Titansilikat-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 13,25 g Kieselgel (Ludox AS-40), 26,5 g Wafocel (Methylcellulose) und 354 ml Wasser 2 h lang im Knet器 verarbeitet. Die verdichtete Masse wurde dann in einer 40 Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 110°C 16 h lang getrocknet und dann bei 500°C 5 h lang calciniert. 100 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1–2 mm) verarbeitet und als Katalysator in der Epoxidation von Propylen mit 45 Wasserstoffperoxid verwendet.

Beispiel 3

50 Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g Katalysator gemäß Beispiel 2, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propen bei 40°C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sammel-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsiedende wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wird gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98% auf erreichte nach 250 h einen Wert von ungefähr 60%. Die Selektivität von Propylenoxid bzgl. Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95%.

Beispiel 4

Der deaktivierte Katalysator aus Beispiel 3 wurde in ein Quarzglasrohr eingebaut. Der deaktivierte Katalysator

wurde daraufhin in einem Röhrenofen bei einer Heizrate von 4°C/min bei einem Gasstrom aus 20 l Stickstoff pro Stunde auf 500°C erhitzt. Danach wurden in den nächsten zwei Stunden der Sauerstoffgehalt im Inertgas auf 9% Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Anschließend wurde in den nächsten 14 h der Sauerstoffgehalt auf 18 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Danach wurde der regenerierte Katalysator unter Inertgas abgekühlt, ausgebaut und wieder zur Epoxidation verwendet.

Beispiel 5

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g regeneriertem Katalysator aus Beispiel 4, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%); 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propen bei 40°C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambay-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98% und erreichte nach 250 h einen Wert von 60%. Die Selektivität von Propylenoxid bezüglich Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95%.

Beispiel 6

Der deaktivierte Katalysator aus Beispiel 5 wurde in ein Quarzglasrohr eingebaut. Der deaktivierte Katalysator wurde daraufhin in einem Röhrenofen bei einer Heizrate von 4°C/min bei einem Gasstrom aus 20 l Stickstoff/h auf 450°C erhitzt. Danach wurden in den nächsten zwei Stunden der Sauerstoffgehalt im Inertgas auf 9 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Anschließend wurde in den nächsten 14 h der Sauerstoffgehalt auf 18 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Danach wurde der regenerierte Katalysator unter Inertgas abgekühlt, ausgebaut und wieder zur Epoxidation verwendet.

Beispiel 7

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g regeneriertem Katalysator aus Beispiel 6, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propen bei 40°C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambay-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98% und erreichte nach 250 h einen Wert von ungefähr 60%. Die Selektivität von Propylenoxid bezüglich Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95%.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß durch die erfundsgemäße Regenerierung der deaktivierten Katalysatoren die katalytische Aktivität der Katalysatoren ohne Einbußen wiederhergestellt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das die folgenden Stufen (I) und (II) umfaßt:

- (I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250°C bis 600°C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und
- (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das zusätzlich die folgende Stufe (III) umfaßt:

- (III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C, vorzugsweise 350 bis 600°C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einer Aufheizrate von 0,1°C/min. bis 20°C/min., vorzugsweise von 0,3°C/min. bis 15°C/min., und insbesondere von 0,5°C/min. bis 10°C/min durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, gewaschen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das zusätzlich die folgende Stufe (IV) umfaßt:

- (IV) Abkühlen des in Stufe (III) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten kann.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator nach dem Aufheizen gemäß Stufe (I) und vor der Beaufschlagung gemäß Stufe (II) bei einer Temperatur von 250 bis 800°C gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Sauerstoff-liefernde Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Stickoxid der Formel N_xO_y , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt, N_2O , einem N_2O -haltigen Abgasstrom aus einer Adipinsäure-Anlage, NO, NO_2 , Ozon, einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Sauerstoffliefernde Substanz CO_2 ist und die Stufen (II) und (III) bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 800°C durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Zeolith-Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Titan-, Zirkonium-, Vanadium-, Chrom- oder Niob- enthaltenden Silikatit, mit

MFI-, BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, TAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22-, MEL-Struktur, MFI/MEL-Mischstruktur und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. 5

10. Verwendung eines gemäß einem der vorstehenden Ansprüche regenerierten Zeolith-Katalysators zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65